

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05002007  
PUBLICATION DATE : 08-01-93

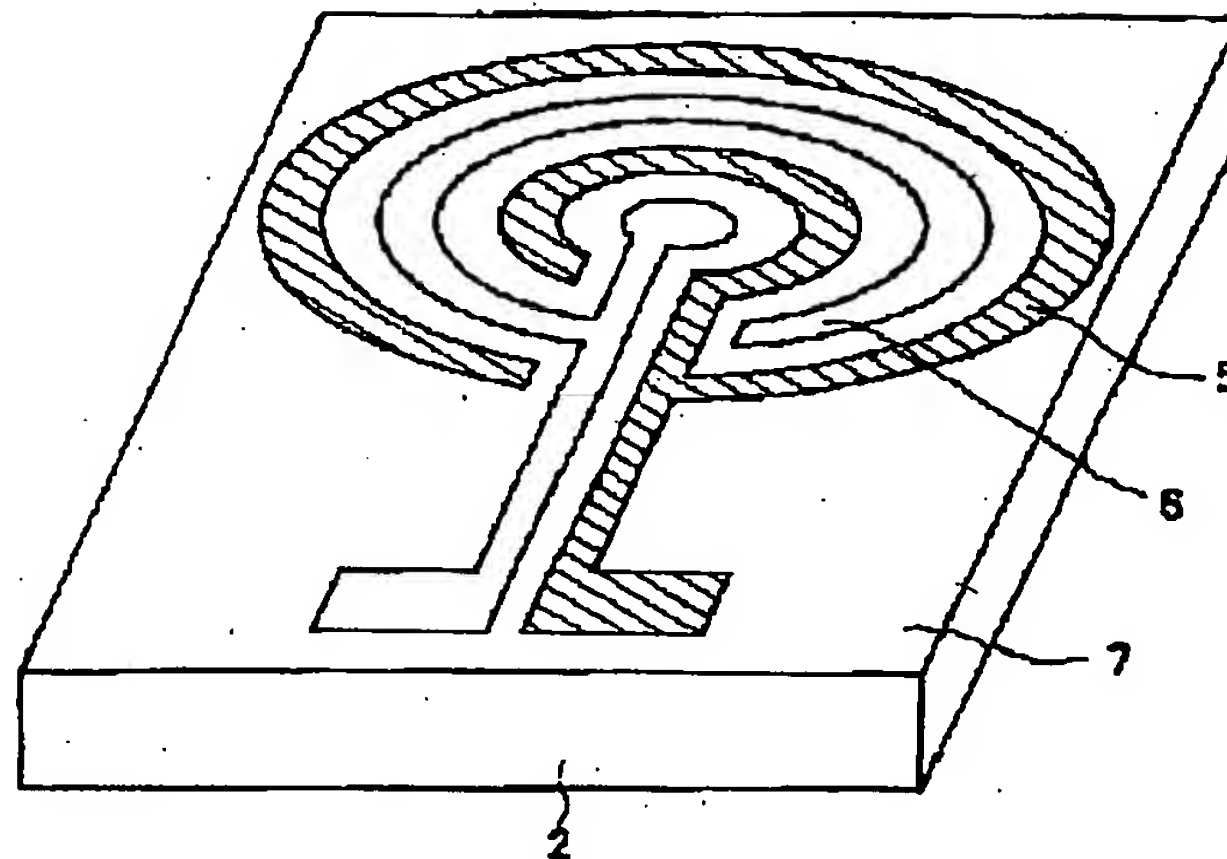
APPLICATION DATE : 24-06-91  
APPLICATION NUMBER : 03177815

APPLICANT : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP  
<NTT>;

INVENTOR : Tabei HISAO;

INT.CL. : G01N 27/30 G01N 27/28 // H01L  
21/302

TITLE : WALL JET-TYPE ELECTROCHEMICAL  
DETECTOR AND ITS MANUFACTURE



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a wall jet electrochemical detector having high detecting sensitivity by providing at least two concentric electrodes.

CONSTITUTION: This wall jet electrochemical detector is comprised of a plurality of concentric thin film electrodes 5, 6 formed on an insulating substrate 2. The electrodes 5, 6 are separated with a very small interval in two dimension and/or in three dimension via an insulating layer 7. Part of the surface of each electrode 5, 6 is exposed. Since the arch-shaped electrodes are concentrically arranged around an introduction nozzle of a sample of a wall jet cell, the electrodes and the arrangement of the electrodes are made orthogonal to the direction of a flow all inside the cell. Therefore, in addition to the superior detecting sensitivity of a general electrochemical detector of this wall jet type, the contact time between the electrodes and a target substance is short, and the high sensitivity is gained by the arch-shaped minute electrodes which efficiently perform the redox cycle in this electrochemical detector.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-2007

(43)公開日 平成5年(1993)1月8日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 27/30		F 7235-2 J		
27/28	3 2 1	F 7235-2 J		
// H 0 1 L 21/302		F 7353-4 M		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-177815

(22)出願日 平成3年(1991)6月24日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72)発明者 高橋 雅也

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 森田 雅夫

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 田部井 久男

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

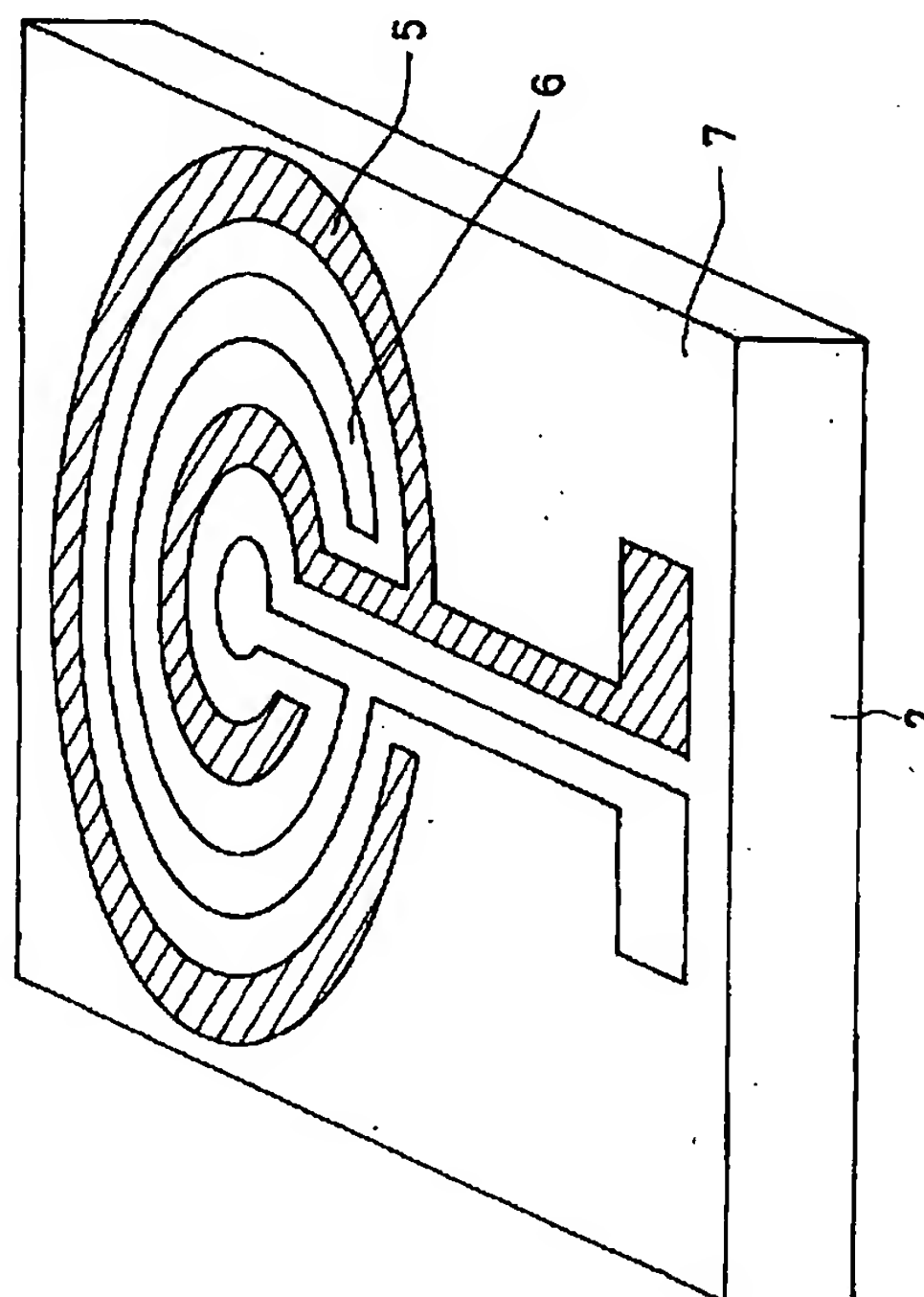
(74)代理人 弁理士 山川 政樹

(54)【発明の名称】 ウォールジェット型電気化学的検出器およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 高い検出感度を得る。

【構成】 表面にシリコン酸化膜を形成したシリコンウエハ2上に複数の同心円状の薄膜電極からなる作用電極5, 6が微小間隔によって分離されて形成される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも2つの同心円状電極からなることを特徴とするウォールジェット型電気化学的検出器。

【請求項2】 請求項1において、絶縁性基板上に形成された複数の同心円状の薄膜電極からなり、各電極は微小な平面的間隔および／または絶縁層を介した立体的段差による微小間隔によって分離され、各電極表面の少なくともその一部が露出していることを特徴としたウォールジェット型電気化学的検出器。

【請求項3】 表面または全体が絶縁性の基板上に同心円状のパターン形状を有する互いに平面的間隙で絶縁された複数の金属、半金属または半導体の下部導電性薄膜を形成し、この下部導電性薄膜を絶縁性膜で被覆した後、所望の同心円状のパターン形状を有する互いに平面的間隙で絶縁された複数の上部導電性薄膜を絶縁性膜上に再び形成し、次いで前記上部導電性薄膜パターンをマスクにして絶縁性膜を下部導電性薄膜が現れるまでエッチングすることを特徴としたウォールジェット型電気化学的検出器の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はフローセルあるいは液相クロマトグラフィ等に適用されるウォールジェット型電気化学的検出器およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に血糖値測定等では一定流速で流れるキャリア溶媒に検体試料を注入し、これを流路中に配置した検出器により測定するフローセルと呼ばれる装置が使われている。また、液相クロマトグラフィでは、試料注入口と検出器との間にクロマトグラフィのためのカラムが挿入されており、ここで注入試料が分離され、各成分毎に検出されるようになっている。

【0003】 この試料の検出法としては、紫外・可視等の分光学的な方法、屈折率測定、電導度測定、電気化学的方法等が知られている。電気化学的方法では、流路中に電極を配置し、そこに一定の電位を印加しておき、キャリアに乗って流れる試料が電極に到達した際、電極との間で起こる酸化還元電流をモニタすることで検出を行っている。このように電気化学的検出器は、装置が単純で比較的高感度であり、しかも電気化学的に不活性な物質や印加した電位より低い酸化還元電位を持つ物質には応答しないので、特定物質を選択的に検出できるという特徴を有する。

【0004】 電気化学的検出器には、薄層型、円筒型、ウォールジェット型等の各種の形状があるが、その中で電極面に対してその上面から垂直にキャリア溶液を吹き付ける構造を持つウォールジェット型電気化学的検出器は、電極表面上に形成される目的物質の拡散層の厚さが

薄く、検出感度の点で他の構造の検出器より優れた特性を示す。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、現在病理学あるいは生物学的に検出を要求されている生体中の医薬品や神経伝達物質等は、その存在量が微量である上に、測定に使用しうる試料の量も限られているため、より高感度な検出器の開発が必要とされている。一方、電気化学的検出器の作用電極に微小櫛形電極を用いると、検出物質と電極との接触時間が短くなり、鋭い電極応答が得られるようになる。また、噛み合わせた少なくとも1組の櫛形作用電極を用い、その一方の電極を目的物質の酸化電位に、他方を還元電位に設定することにより、2つの電極間で酸化と還元とを繰り返させるレドックスサイクルと呼ばれる現象を利用すると、検出感度や選択性をより高めることができる。したがってウォールジェット型電気化学的検出器に微小電極を組み込むことで極めて検出感度の高い検出器が開発されるものと期待される。

しかしながら、前述したウォールジェット型電気化学的検出器では、キャリア溶液は電極の存在する壁面に吹き付けられた後、壁面に沿って同心円状に広がり流れるため、従来の直線的な櫛形電極では、電極を構成するそれぞれの帯状導電性薄膜上を垂直に横断する方向にのみキャリア溶液を流すことは不可能であった。このため、フロー方向が帯状電極に垂直な方向からずれるにつれてフロー方向に対する電極の長さが長くなり、それに伴い、検出物質と電極との接触時間が長くなるために電極での応答が鈍化してしまうこと、また噛み合った2つの櫛形電極を用いてレドックスサイクリングによる検出感度の向上を図った場合、従来の直線的な電極では、酸化電極と還元電極との配列の方向とフロー方向とが一致していないため、一方の電極で生成した試料の酸化体はもう一方の電極で効率良く還元されず、検出感度の大幅な向上が達成できなかった。

【0006】 したがって本発明は、前述した従来の課題を解決するためになされたものであり、その目的は、高い検出感度が得られるウォールジェット型電気化学的検出器およびその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 このような目的を達成するために本発明によるウォールジェット型電気化学的検出器は、絶縁性基板上に形成された複数の同心円状の薄膜電極からなり、各電極は微小な平面的間隔および／または絶縁層を介した立体的段差による微小間隔によって分離され、各電極表面の少なくともその一部を露出させて構成するものである。また、本発明によるウォールジェット型電気化学的検出器の製造方法は、絶縁性基板上に電極パターン、リードおよび接続パッドを形成し、次いで電極パターンおよび接続パッドの部分のみを残して絶縁膜で覆って形成するものである。さらに微小電極の



形成は、絶縁性基板上に同心円状のパターン形状を有する互いに平面的間隔で絶縁された複数の下部導電性薄膜を形成し、この下部導電性薄膜を絶縁性膜で被覆した後、同心円状のパターン形状を互いに平面的間隔で絶縁された複数の上部導電性薄膜を絶縁性膜上に再び形成し、次いでこの上部導電性薄膜をマスクにして絶縁性膜を下部導電性薄膜が現れるまでエッチングを行うものである。

#### 【0008】

【作用】本発明においては、ウォールジェット型セルの試料導入ノズルを中心として櫛形電極を同心円状に配列することにより、電極および電極の配列がセル内全域においてフロー方向に対して直交するような構造を有している。このため、通常のウォールジェット型電気化学的検出器の持つ優れた検出感度に加えて電極と目的物質との接触時間が短く、なおかつレドックスサイクルが効率的に行なわれるという櫛形微小電極による高感度化の効果を合わせ持つ電気化学的検出器が製作された。このため、このウォールジェット型電気化学的検出器は、従来のフローセル用電気化学的検出器に比べ、高い検出感度を有している。

#### 【0009】

【実施例】以下、図面を参照して本発明の実施例を詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。

(実施例1) 図1(a)～(f)は、本発明によるウォールジェット型電気化学的検出器の一実施例による構成をその製造方法に基づいて説明する工程の断面図である。同図において、まず、図1(a)に示すように表面に厚さ $1\mu\text{m}$ のシリコン酸化膜1を付着したシリコンウエハ(大阪チタニウム社製)2上に $5\text{nm}$ 厚のチタンを挟んで $100\text{nm}$ 厚の白金薄膜3を電子線加熱蒸着装置(アネルバ製:VI451)を用いて形成した。このシリコンウエハ2上に形成された白金薄膜3上にフォトレジスト(シップレー社製:MP1400-27)を $1\mu\text{m}$ の厚みに塗布した。このフォトレジスト塗布シリコンウエハ2をホットプレート上で $80^\circ\text{C}$ 、2分の条件でベークした。その後、クロムマスクを用いて同心円状の電極パターンを、マスクアライナー(キャノン製:PLA-501)により15秒間密着露光した。露光したシリコンウエハ2は、レジスト現像液(シップレー社製:MF319)中で $20^\circ\text{C}$ 、60秒間現像を行い、水洗、乾燥してマスクパターンをレジストに転写してレジストパターン4を形成した(図1(b))。次にこのシリコンウエハ2をイオンミリング装置(Commonwealth Scientific社製:Millatron)内の所定位置に取付け、アルゴンガス圧 $2\times 10^{-4}\text{Torr}$ 、引き出し電圧 $550\text{V}$ でミリングを行い、レジストに覆われていない部分の白金およびその下層のチタンを取り除いた後、アッシング装置(東京応化製:プラズマアッシャー)にてレジストを除

去して同心円状の作用電極5、6を形成した(図1

(c))。次にこのシリコンウエハ2をプラズマCVD装置(Applied Materials社製:AMP-3300)に入れ、シランガス $23\text{SCCM}$ 、アンモニアガス $48\text{SCCM}$ の流量で各ガスを流し、ガス圧 $0.2\text{Torr}$ 、投入電力 $500\text{W}$ 、シリコンウエハ温度 $300^\circ\text{C}$ で10分間堆積を行い、 $400\text{nm}$ 厚の窒化シリコン膜7でこのシリコンウエハ2上を被覆した(図1(d))。次に再びレジストをスピコートし、マスクアライナーで露光後、現像してレジストパターン8を得た(図1

(e))。次にこのシリコンウエハ2を反応性イオンエッチング装置(アネルバ製:DEM451)中に入れ、 $\text{CF}_4$ ガス、流量: $25\text{SCCM}$ 、圧力: $0.25\text{Pa}$ 、 $150\text{W}$ の条件でレジストパターン8をマスクにして15分間、窒化シリコン膜7のエッチングを行って同心円状の作用電極5、6および図示しないその接続パッドを露出させた(図1(f))。製作した同心円状の作用電極5、6の形状は、各電極の幅 $1.0\mu\text{m}$ 、電極間隔 $1.0\mu\text{m}$ 、最外周電極の半径 $2.5\text{mm}$ 、電極の本数各625本であった。このようにして製作した電気化学測定用セルの概略を図2に示す。

【0010】次にこの電気化学的検出器をBAS社製PM-60ポンプ、LC-4CコントローラーおよびRHEODYNE社製:8125インジェクターと組み合わせてフローセルシステムを形成した。このシステムのブロックダイアグラムを図3に示す。同図において、31はキャリア容器、32は無脈流ポンプ、33は試料注入口、34はカラム、35はコントローラー、36は廃液だめ、37は参照電極、38は対極、39は電気化学的検出器、40はその同心円状の作用電極である。

【0011】このような構成において、参照電極37に対して同心円状作用電極40の一方の電極の電位を $0.6\text{V}$ に、他方の電極の電位を $0.0\text{V}$ に設定し、 $1\mu\text{mol/l}$ のフェロセン $100\mu\text{l}$ を流速 $0.5\text{ml/min}$ のもとで注入したところ、注入後、9秒で応答電流が流れ始め、12秒でピーク電流値 $82\text{nA}$ を示し、15秒で元に戻った。一方、片方の電極の電位を $0.6\text{V}$ に設定し、他方の電極の電位を規制しない条件で同様の実験を行ったところ、注入後、9秒で応答電流が流れ始め、12秒でピーク電流値 $23\text{nA}$ を示し、15秒で元に戻った。さらに同一面積の円形電極を用いて同様の実験を行ったところ、注入後、9秒で応答電流が流れ始め、15秒でピーク電流値 $7\text{nA}$ を示し、25秒で元に戻った。

【0012】(実施例2) 図4(a)～(f)は、本発明によるウォールジェット型電気化学的検出器の製造方法の他の実施例を説明する工程の断面図であり、前述の図と同一部分には同一符号を付してある。同図において、まず、図4(a)に示すように表面に厚さ $1\mu\text{m}$ のシリコン酸化膜1を付着したシリコンウエハ(大阪チタ

ニウム社製) 2上にフォトリソスト(シップレー社製: MP1400-27)を1 $\mu$ mの厚みに塗布した。このフォトリソスト塗布シリコンウエハ2をオープン中に入れ、80℃、30分の条件でベークした。その後、レチクルを用いてステッパー(ニコン製: NSR1010G)により0.3秒間縮小投影露光した。露光したシリコンウエハ2は、レジスト現像液(シップレー社製: MF319)中で20℃、60秒間現像を行い、水洗、乾燥してレチクルパターンをレジストに転写してレジストパターン4を形成した(図4(b))。次にこのレジストパターン4が形成されたシリコンウエハ2をスパッタ装置(アネルバ製: SPF-332H)内の所定位置に取付け、圧力: 1.3Pa, アルゴン中、パワー: 50Wでクロムのスパッタを10秒間行い、真空を破ることなく、引き続いてパワー: 70Wで1分間白金のスパッタを行い、膜厚100nmのクロム-白金薄膜3を形成した(図4(c))。その後、このシリコンウエハ2をメチルエチルケトン中に浸漬して超音波処理を行い、電極形成部分以外のレジストを剥離して同心円状作用電極5, 6の電極パターンを形成した(図4(d))。次にこの同心円状作用電極5, 6の電極パターンを形成したシリコン酸化膜1上にパワー: 50W, 10分のスパッタを行い、膜厚300nmの二酸化シリコン膜9を形成した。次に再びレジストを塗布し、露光、現像を行い、電極間の二酸化シリコン膜9上にレジストパターン8を形成した(図4(e))。引き続き反応性イオンエッチング装置(アネルバ製: DEM451)中に入れ、CF<sub>4</sub>ガス、流量: 25SCCM, 圧力: 0.25Pa, 150Wの条件で10分間、二酸化シリコン膜9のエッチングを行って同心円状の作用電極5, 6の電極パターンを露出させた(図4(f))。製作した同心円状の作用電極5, 6の形状は、各電極の幅2.0 $\mu$ m, 電極間隔2.0 $\mu$ m, 最外周の電極の半径2.5mm, 電極の本数312本であった。

【0013】このようにして製作した電気化学測定用セルを実施例1と同一のフローセルシステムに組み込み、参照電極に対して一方の電極の電位を0.6Vに、他方の電極の電位を0.0Vに設定し、1 $\mu$ mol/lのフェロセン100 $\mu$ lを流速0.5ml/minのもとで注入したところ、注入後、9秒で応答電流が流れ始め、12秒でピーク電流値57nAを示し、15秒で元に戻った。

【0014】(実施例3) 図5(a)~(g)は、本発明によるウォールジェット型電気化学的検出器の製造方法のさらに他の実施例を説明する工程の断面図であり、前述の図と同一部分には同一符号を付してある。同図において、まず、図5(a)に示すように表面に厚さ1 $\mu$ mのシリコン酸化膜1を付着したシリコンウエハ(大阪チタニウム社製)2上にスパッタ装置(アネルバ製: SPF332H)内の所定位置に取付け、クロム、白金を

順次スパッタデポを行った。圧力10<sup>-2</sup>Torr, アルゴン雰囲気中でクロム: 50W, 10秒、白金: 70W, 1分間のスパッタを行い、膜厚100nmの白金/クロム薄膜を得た。その後、このシリコンウエハ2上にフォトリソスト(シップレー社製: MP1400-27)を1.0 $\mu$ mの厚みに塗布した。このフォトリソスト塗布シリコンウエハ2をホットプレート上で80℃、2分の条件でベークした。その後、マスクアライナー(キャノン製: PLA-501)により15秒間密着露光した。露光したシリコンウエハ2は、レジスト現像液(シップレー社製: MF319)中で20℃、60秒間現像を行い、水洗、乾燥してマスクパターンをレジストに転写した。次にこのシリコンウエハ2をイオンミリング装置(Commonwealth Scientific社製: Millatron)内の所定位置に取付け、アルゴンガス圧2 $\times$ 10<sup>-4</sup>Torr, 引き出し電圧550Vで白金/クロム薄膜のミリングを2分間行い、アッシング装置(東京応化製: プラズマアッシャー)にてレジストを除去して下部櫛形電極10の電極パターンを形成した(図5(b))。次にこのシリコンウエハ2を再びスパッタ装置(アネルバ製: SPF-332H)中に入れ、シリコンウエハ2の全面を膜厚100nmの二酸化シリコン膜9で覆った(図5(c))。その後、再びこのシリコンウエハ2をスパッタ装置に取り付け、クロム、白金のスパッタデポを順次行い、膜厚100nmの白金/クロム薄膜を形成した。その後、このシリコンウエハ2上にフォトリソスト(シップレー社製: MP1400-27)を1.0 $\mu$ mの厚みに塗布し、位置合わせを行って櫛形電極パターンを密着露光した。現像後、再び白金/クロム膜のミリングを行い、レジストをアッシングで剥離して上部櫛形電極11の電極パターンを形成した(図5(d))。次にこのシリコンウエハ2を再びスパッタ装置(アネルバ製: SPF-332H)中に入れ、シリコンウエハ2の全面を膜厚100nmの二酸化シリコン膜9で覆った(図5(e))。次にこのシリコンウエハ2上にフォトリソスト(シップレー社製: AZ1400-27)を1.0 $\mu$ mの厚みに塗布し、クロムマスクを用いて上下に噛み合った櫛形電極部分(半径2.5mm)および図示しないパット部分のみを露光、現像し、その部分を露出させた(図5(f))。次にこのシリコンウエハ2を反応性イオンエッチング装置(アネルバ製: DEM-451)中に入れ、CF<sub>4</sub>ガス、流量: 25SCCM, 圧力: 0.25Pa, 150Wの条件でレジストパターン8をマスクにして5分間、二酸化シリコン膜9のエッチングを行って上部櫛形電極11および下部櫛形電極10を露出させた。この結果、上下に分かれた2つの作用電極の間が極めて小さい同心円状の噛み合った櫛形電気化学測定セルが得られた(図5(g))。

【0015】このように製作した同心円状電極の形状は、各櫛の電極幅2.0 $\mu$ m, 櫛形電極間の段差0.3

$\mu\text{m}$ , 最外周の電極の半径2.5mm, 櫛の本数各625本ずつであった。このようにして製作した電気化学測定用セルの概略を図6に示す。

【0016】この電気化学的検出器を高速液体クロマトグラフィ装置(BAS社製:LC-4C, PM-60にカラムとしてカテコールパックを取付け)に装着し、上部櫛形電極の電位を飽和カロメル電極に対して0.0V, 下部作用電極の電位を0.7Vに設定した。ノルアドレナリン、エピネフリン、ドーパミン、ドーパを各400pgずつpH3.1のリン酸緩衝液1mlに溶かし、溶液100 $\mu\text{l}$ を流速0.7ml/minのもとで注入したところ、各試料はカラムにより分離され、各試料とも9nAのピーク電流を示した。通常のグラッシーカーボンを電極とした場合には、ピーク電流は0.5nAであった。

【0017】(実施例4~実施例5) 実施例1と同様な方法により各電極の幅:5 $\mu\text{m}$ , 電極間隔:5 $\mu\text{m}$ (実施例4), 各電極の幅:10 $\mu\text{m}$ , 電極間隔:10 $\mu\text{m}$ (実施例5)の同心円状ウォールジェット型電気化学的検出器を作製した。

【0018】これらの電極を用いて参照電極に対して一方の電極の電位を0.6Vに、他方の電位を0.0Vに設定して実施例1と同様な方法で測定した応答電流と同心円状微小櫛形電極サイズとの関係を実施例1, 実施例2の電極を用いて測定した結果と併せて表1に示す。

【0019】

【表1】

実施例	電極幅 ( $\mu\text{m}$ )	電極間隔 ( $\mu\text{m}$ )	応答電流 (nA)
1	1	1	82
2	2	2	57
4	5	5	32
5	10	10	21

【0020】(実施例6~実施例8) 実施例1と同様な方法により各電極の幅を1 $\mu\text{m}$ に固定して電極間隔:2 $\mu\text{m}$ (実施例6), 電極間隔:5 $\mu\text{m}$ (実施例7), 電極間隔:10 $\mu\text{m}$ (実施例8)の同心円状ウォールジェット型電気化学的検出器を作製した。

【0021】これらの電極を用いて参照電極に対して一方の電極の電位を0.6Vに、他方の電位を0.0Vに設定して実施例1と同様な方法で測定した応答電流と同心円状微小櫛形電極の電極間隔との関係を実施例1の電極を用いて測定した結果と併せて表2に示す。

【0022】

【表2】

実施例	電極幅 ( $\mu\text{m}$ )	電極間隔 ( $\mu\text{m}$ )	応答電流 (nA)
1	1	1	82
6	1	2	55
7	1	5	23
8	1	10	11

【0023】(実施例9~実施例11) 実施例1と同様な方法により電極間隔を1 $\mu\text{m}$ に固定して各電極の幅:2 $\mu\text{m}$ (実施例9), 各電極の幅:5 $\mu\text{m}$ (実施例10), 各電極の幅:10 $\mu\text{m}$ (実施例11)の同心円状ウォールジェット型電気化学的検出器を作製した。

【0024】これらの電極を用いて参照電極に対して一方の電極の電位を0.6Vに、他方の電位を0.0Vに設定して実施例1と同様な方法で測定した応答電流と同心円状微小櫛形電極の各電極の幅との関係を実施例1の電極を用いて測定した結果と併せて表3に示す。

【0025】

【表3】

実施例	電極幅 ( $\mu\text{m}$ )	電極間隔 ( $\mu\text{m}$ )	応答電流 (nA)
1	1	1	82
9	2	1	102
10	5	1	131
11	10	1	153

【0026】(実施例12) 実施例3と同様な方法により中心の下部電極の半径および隣接した上部電極の幅を50 $\mu\text{m}$ とし、隣接した1組の上部電極および下部電極の幅は等しくしつつ、中心から離れるにしたがって電極の幅が49 $\mu\text{m}$ , 48 $\mu\text{m}$ , と1 $\mu\text{m}$ ずつ次第に狭くなり、最外周では上部電極および下部電極の電極幅がそれぞれ1 $\mu\text{m}$ となるような同心円状ウォールジェット型電気化学的検出器を作製した。

【0027】この電極を用いて参照電極に対して一方の電極の電位を0.6Vに、他方の電位を0.0Vに設定して実施例1と同様な方法で測定した結果、試料注入後、9秒で応答電流が流れ始め、12秒でピーク電流50nAを示し、15秒で元に戻った。

【0028】なお、前述した実施例において、表面あるいは全体が絶縁性の基板としては、酸化膜付きのシリコンウエハを用いたが、この他に石英板、酸化アルミニウム基板、ガラス基板、プラスチック基板等を挙げることができる。また、電極の金属としては、金、白金、銀、クロム、チタン、ステンレス等を挙げることができる。さらに電極用の半導体としてはpおよびn型シリコン、pおよびn型ゲルマニウム、硫化カドミウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、ガリウムリン、ガリウム砒素、イ



ンジウムリン、カドミウムセレン、カドミウムテルル、ニ酸化モリブデン、セレン化タングステン、ニ酸化銅、酸化錫、酸化インジウム、インジウム錫酸化物等を挙げることができる。また、半金属としては、導電性カーボンを挙げることができる。絶縁膜としては、酸化シリコン、ニ酸化シリコン、窒化シリコン、シリコン樹脂、ポリイミドおよびその誘導体、エポキシ樹脂、高分子熱硬化物等を挙げることができる。

【0029】微小電極の作製は、薄膜形成法、レジストパターン形成法、エッチング法等のリソグラフィ技術を組み合わせて行う。また、薄膜形成法としては、蒸着法、スパッタ法、CVD法または塗布法を挙げることができる。さらにレジストパターン形成法としては、フォトリソグラフィ、電子線リソグラフィ、X線リソグラフィ等を利用することができる。また、パターン形成法としては、まず、基板全面に薄膜を形成し、そこにレジストパターンを形成し、これをマスクに下層の薄膜をエッチングするエッチング法またはレジストパターンを形成後、その上に薄膜を堆積させ、レジストを剥離することにより、レジストに覆われていなかった部分のみに薄膜パターンを形成するリフトオフ法等が利用できる。さらに電極形状としては、同心円の他に同心の四角形、六角形等の多角形あるいは同一の焦点を有する楕円等の形状を挙げることができる。

#### 【0030】

【発明の効果】以上説明したように本発明によるウォールジェット型電気化学的検出器によれば、少なくとも2つの同心円状の電極を組み込んで構成したことにより、レドックスサイクルによる電流増幅が起こり、円形電極を用いた従来の検出器に比べて10倍以上の感度を向上させることができた。また、リソグラフィ技術を用いて製作するため、任意のサイズ、形状、電極間距離の電極

を持つ測定セルを安価で多量に得ることができる。したがってフローセルや液相クロマトグラフィ用の電気化学的検出器として極めて利用価値が大きい等の極めて優れた効果が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】(a)～(f)は本発明による電気化学的検出器の製造方法の一実施例を説明する工程の断面図である。

【図2】本発明による電気化学的検出器の一実施例による構成を示す斜視図である。

【図3】測定に使用したフローセルシステムのブロックダイアグラムを示す図である。

【図4】(a)～(f)は本発明による電気化学的検出器の製造方法の他の実施例を説明する工程の断面図である。

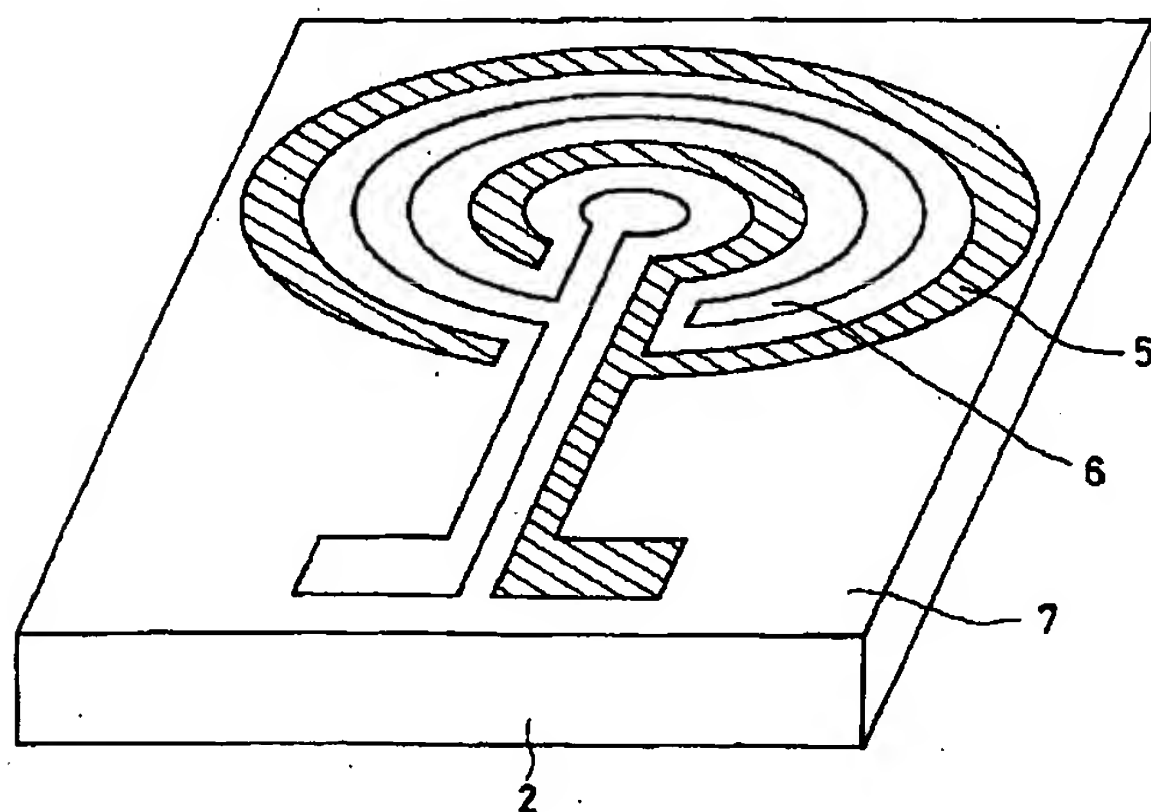
【図5】(a)～(g)は本発明による電気化学的検出器の製造方法のさらに他の実施例を説明する工程の断面図である。

【図6】本発明による電気化学的検出器の他の実施例による構成を示す斜視図である。

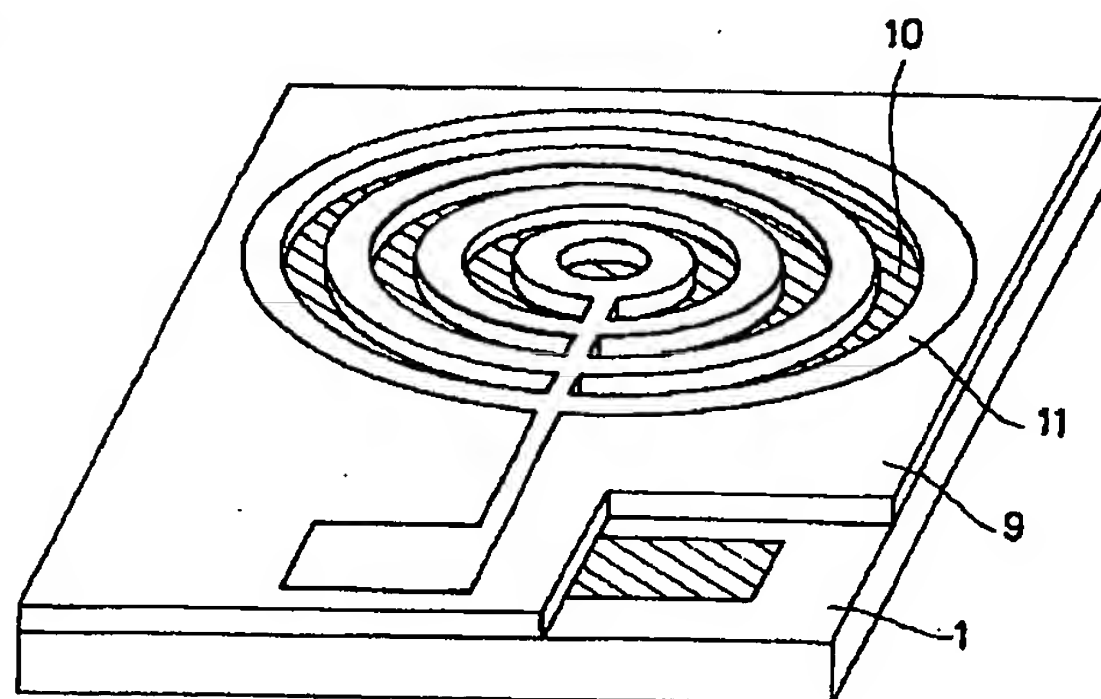
#### 【符号の説明】

- 1 シリコン酸化膜
- 2 シリコンウエハ
- 3 白金薄膜
- 4 レジストパターン
- 5 同心円状作用電極
- 6 同心円状作用電極
- 7 窒化シリコン膜
- 8 レジストパターン
- 9 ニ酸化シリコン膜
- 10 下部楕形電極
- 11 上部楕形電極

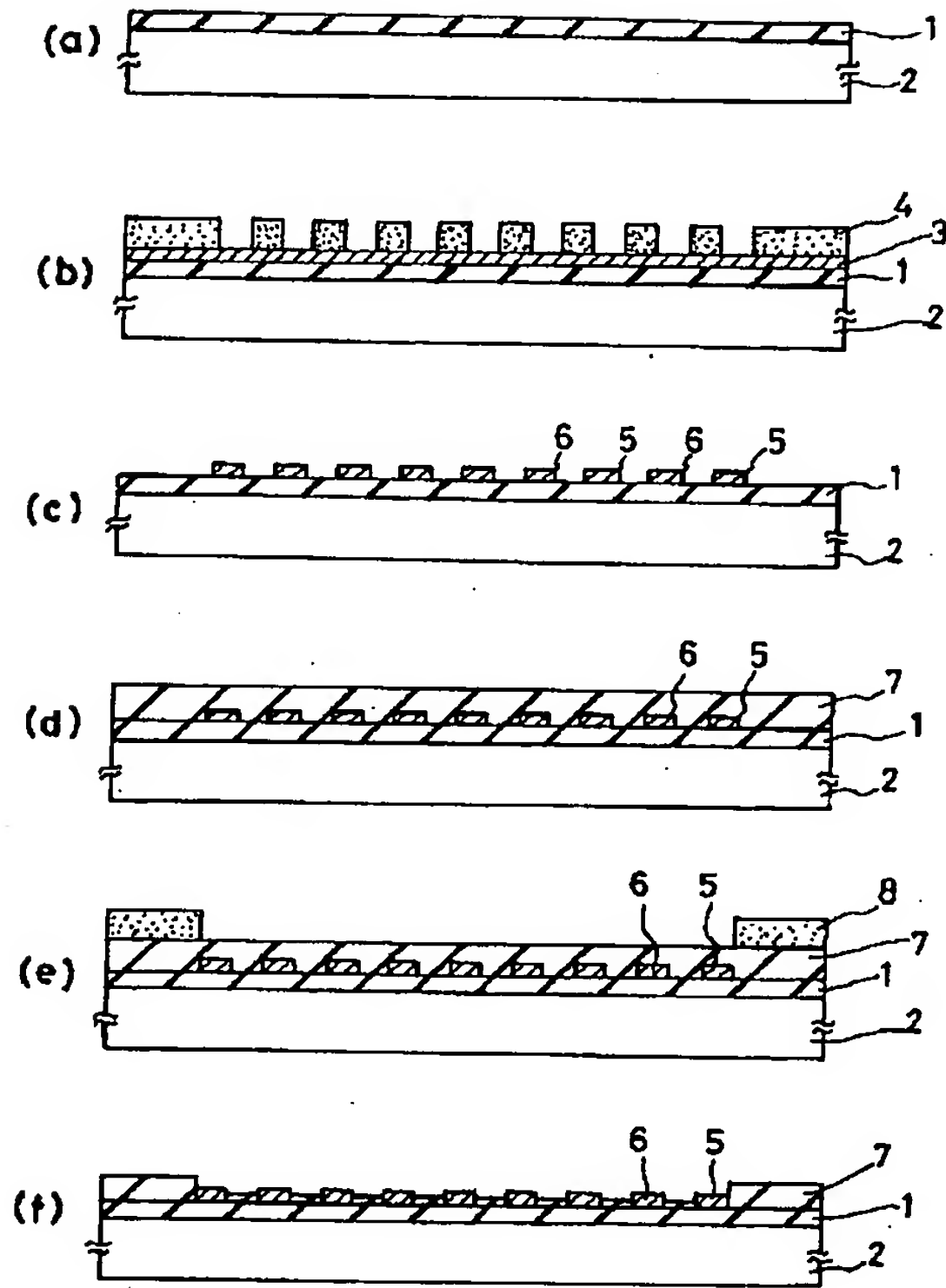
【図2】



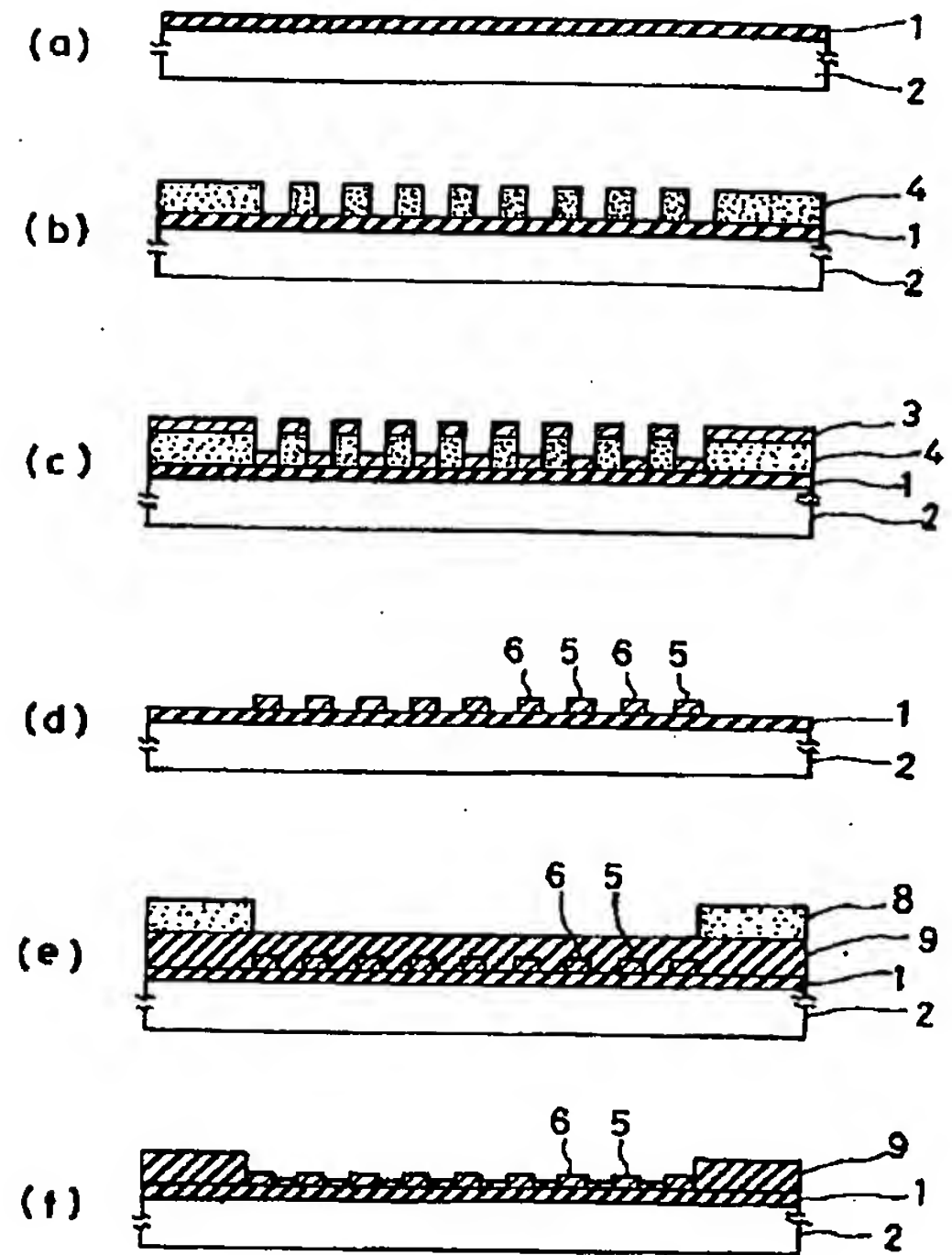
【図6】



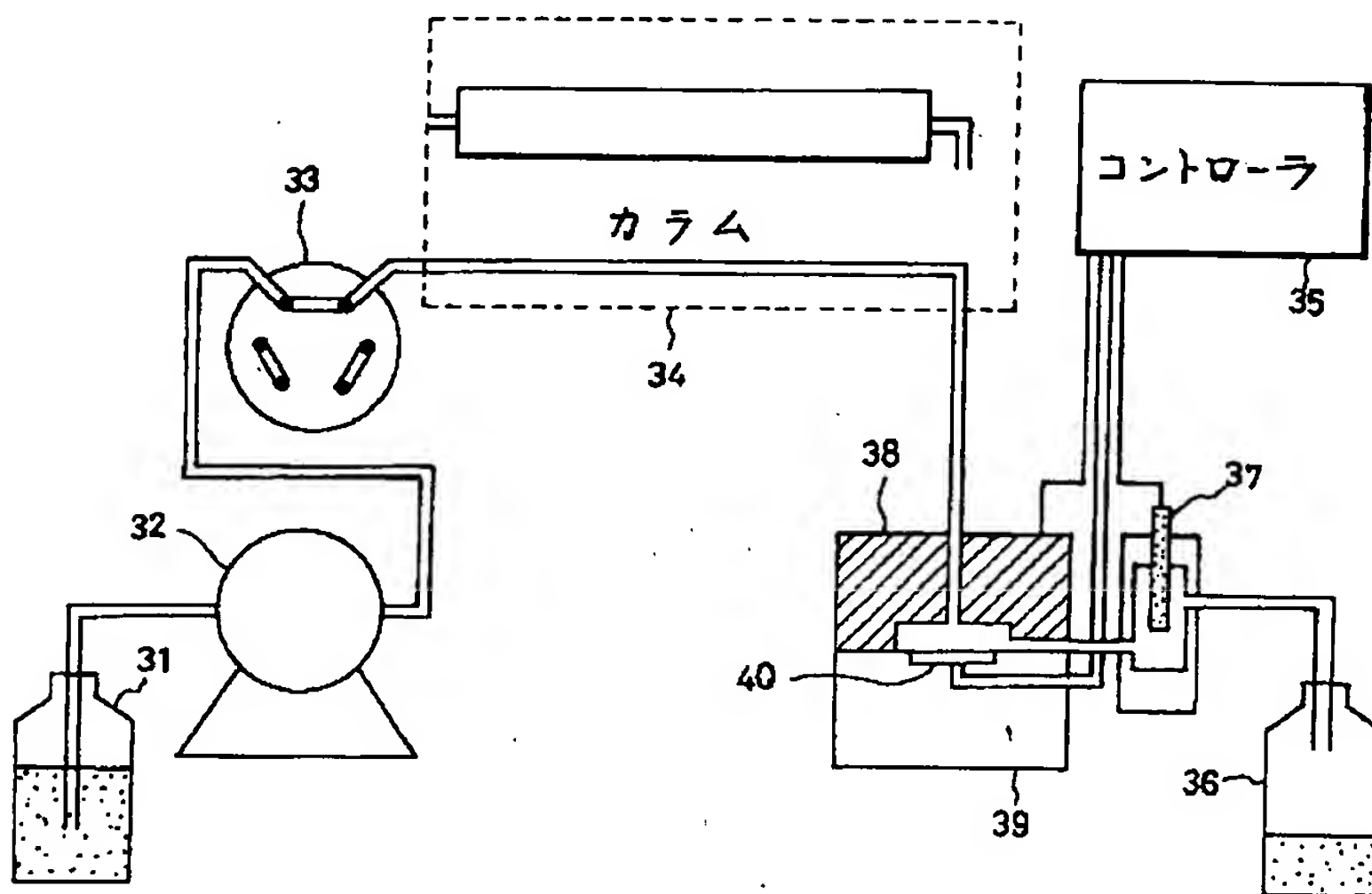
【図1】



【図4】



【図3】





【图 5】

